

Chapitre 19

Oxydo-Réduction en chimie organique

1-Les objectifs du chapitre

Ce que je dois connaître

- Les niveaux d'oxydation des groupes caractéristiques
- Le résultat de l'oxydation d'un alcool en fonction de sa classe
- L'action catalytique de OsO_4 dans l'oxydation d'un alcène en diol vicinal
- Le rôle de l'ion IO_4^- (ion periodate) dans l'oxydation de Lemieux-Johnson.

Ce que je dois savoir faire

- Identifier un processus d'oxydation ou de réduction lors d'une interconversion entre groupes caractéristiques
- Ecrire une demi-équation d'oxydo-réduction pour des composés organiques
- Identifier expérimentalement le produit d'oxydation d'un alcool.
- Représenter un cycle catalytique simple et identifier un catalyseur dans un cycle.
- Ecrire le mécanisme réactionnel de l'action de NaBH_4 (tétrahydroborate de sodium ou borohydrure de sodium) sur un composé carbonylé.
- Analyser la chimiosélectivité d'un réducteur dans une séquence réactionnelle

2-Je maîtrise l'essentiel du chapitre

a-Oxydation des alcools

Niveau d'oxydation des groupes caractéristiques

- Composé: Alcane(exple: CH_4 , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) \rightarrow $\text{NO} = -\text{IV}$
- Composé:Méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$, Alcools primaires ($\text{R-CH}_2\text{-OH}$), secondaires et tertiaires \rightarrow $\text{NO} = -\text{II}$
- Composé: Méthanal (H-CHO), aldéhyde (R-CHO), Cétones ($\text{R}_1\text{-CO-R}_2$) \rightarrow $\text{NO} = 0$
- Composé: Alcène (R-CH=CH-R), halogénoalcane ($\text{R-CH}_2\text{-X}$) \rightarrow $\text{NO} = -\text{II}$
- Composé: Cétones ($\text{R}_1\text{-CO-R}_2$) \rightarrow $\text{NO} = 0$
- Composé: Acides carboxyliques (R-COOH) \rightarrow $\text{NO} = +\text{II}$
- Composé : dioxyde de carbone (O=C=O) \rightarrow $\text{NO} = +\text{IV}$

Oxydation ménagée des alcools

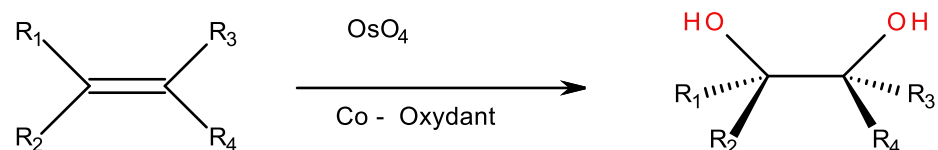
- On appelle oxydation ménagée, une oxydation sans destruction du squelette carboné.
- Les alcools s'oxydent différemment selon leur classe:
- Les alcools primaires sont oxydés en composés carbonylés (les aldéhydes) puis en acides carboxyliques.
- Les alcools secondaires sont oxydés en composés carbonylés (les cétones).
- Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagées

Oxydation ménagée des alcools: les réactifs oxydants utilisés

- Le trioxyde de chrome dans l'acide sulfurique (CrO_3 dans H_2SO_4) constitue le réactif de Jones. avec ce réactif on a le passage: Alcool ¹aire \rightarrow acide carboxylique; Alcool ²aire \rightarrow cétone.
- Pour s'arrêter à l'aldéhyde, on utilise:
- le réactif de Collins (complexe CrO_3 / Pyridine dans CH_2Cl_2 anhydre)
- Le chlorochromate de pyridinium PCC ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{ClCrO}_3^-$) ou le dichromate de pyridium PDC ($2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).
- Pour des raisons de toxicité: on utilise en synthèse des réactifs oxydants moins toxiques et des procédés catalytiques d'oxydation.

b-Oxydation des alcènes

- Bilan de la réaction d'oxydation d'un alcène en syn diol vicinal



Oxydation d'un alcène en diol

- On peut oxyder sélectivement un alcène en diol syn par une réaction de syn dihydroxylation en utilisant du tétraoxyde d'osmium OsO_4 en quantité catalytique. On associe un co-oxydant introduit en quantité stoechiométrique par rapport à l'alcène. Le mécanisme passe par une addition stéréospécifique syn de OsO_4 sur l'alcène suivie d'un hydrolyse conduisant à un diol vicinal syn.
- On appelle diol vicinal: un composé un diol dans lequel les groupes $-OH$ sont portés par deux atomes de carbone voisins.

Coupure oxydante d'un alcène

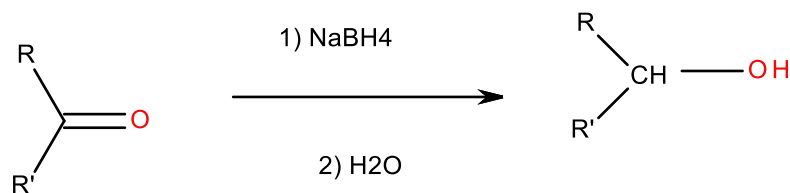
- En présence d'une solution de periodate de sodium ($Na^+ + IO_4^-$) en quantité stoechiométrique, et une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium OsO_4 , il y a coupure oxydante sélective de la double liaison des alcènes. c'est l'oxydation de **Lemieux-Johnson**.
- L'ion IO_4^- régénère le catalyseur OsO_4 et réalise le clivage du diol vicinal (obtenu par action de OsO_4 sur l'alcène) en composés carbonylés (en milieu réducteur)
- On s'arrête au stade de l'aldéhyde lors de la coupure oxydante en fonction des conditions expérimentales.

c-Réduction des composés carbonylés

Réduction par NaBH_4 (tétrahydruoborate de sodium)

- On réduit un composé carbonylé en alcool par action de NaBH_4 , suivie d'une hydrolyse.
- Conditions opératoires: température ambiante, solvant éthanol ou mélange éthanol/eau.
- NaBH_4 est un réducteur chimiosélectif. Il réduit sélectivement les aldéhydes et les cétones en alcools.

- **Bilan de la réaction de réduction d'un composé carbonylé par NaBH_4**



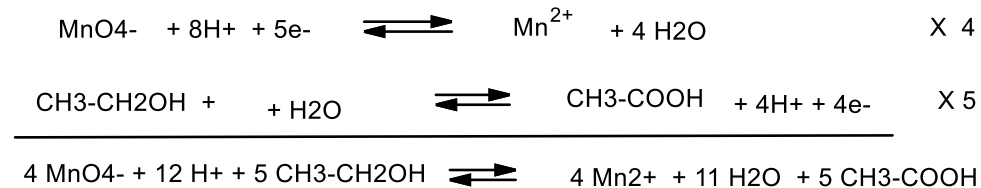
3-Je sais comment étudier une réaction d'oxydation en chimie.

Fiche méthode 1 a: Comment écrire l'équation de la réaction d'oxydation d'un alcool?

Equation de la réaction d'oxydation d'un alcool

- -Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple de l'oxydant et celle associée au couple de l'alcool (l'oxydant conjugué est un composé carbonylé ou un acide carboxylique)
- -Faire une combinaison linéaire des deux demi-équation de façon à éliminer les électrons dans l'équation de la réaction.

• Exemple de la réaction d'oxydation de l'éthanol par MnO_4^-



Fiche méthode 1b : Comment déterminer le nombre d'oxydation(n.o) d'un carbone fonctionnel?

Détermination du n.o d'un carbone fonctionnel

- Le n.o indique l'état d'oxydation d'un élément soit à l'état atomique, dans un ion ou une molécule. n.o nombre entier noté en chiffre romain.
- Règle de calcul du n.o d'un carbone fonctionnel d'un groupe caractéristique:
 - Les substituants alkyles sont fictivement remplacés par des hydrogènes H.
 - -On attribue n.o (H) = +I et n.o (O)=-II
 - La somme des n.o est égale à la charge de la molécule ou de l'ion.

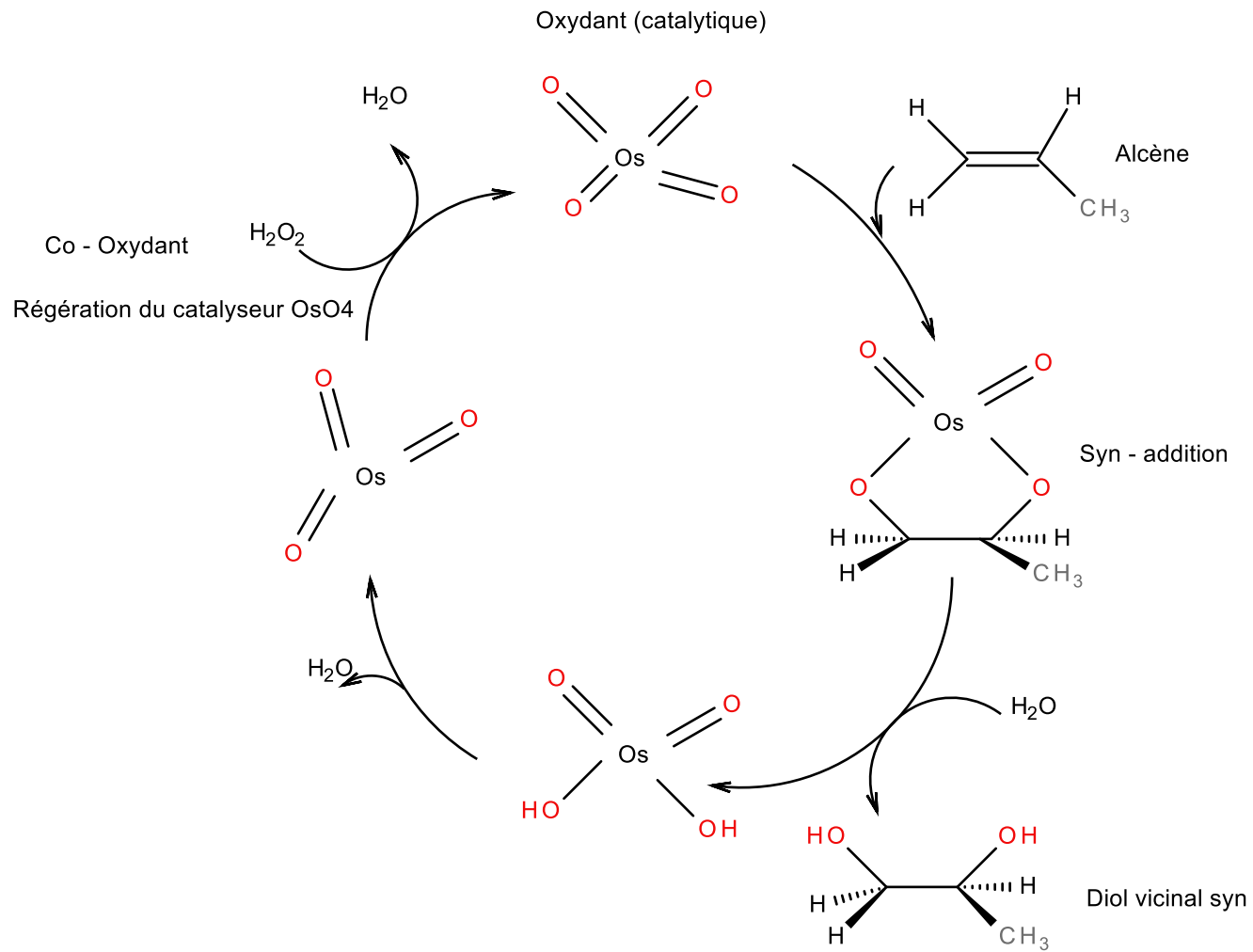
4-Je sais représenter le cycle catalytique de l'oxydation d'un alcène en diol vicinal par OsO₄/co-oxydant

Fiche méthode 2 : Comment représenter le cycle catalytique de l'oxydation d'un alcène en diol vicinal par OsO₄/co-oxydant?

Cycle catalytique de l'oxydation d'un alcène en diol vicinal par OsO₄/co-oxydant

- OsO₄ est un catalyseur dans le cycle. Il est à l'origine de la stéréochimie de la syn-dihydroxylation.
- dans la première étape, OsO₄ réalise une syn-addition sur une face de l'alcène. le NO de Os passe de +VIII à +VI: il y a réduction de OsO₄.
- Dans la deuxième étape, le composé cyclique formé réagit avec l'eau pour conduire au diol vicinal avec libération de OsO₂(OH)₂
- OsO₂(OH)₂ se décompose en OsO₃ avec élimination d'une molécule d'eau.
- Le co-oxydant (H₂O₂ ou N-oxyde de N-méthylmorpholine) réoxyde OsO₃ en OsO₄.

- **Ecriture du cycle catalytique d'oxydation d'un alcène en diol vicinal par OsO₄/co-oxydant.**



5-Je sais représenter le cycle catalytique associé à la coupure oxydante d'un alcène par $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$

Fiche méthode 4 : Comment écrire le cycle catalytique de la coupure oxydante d'un alcène par $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$

Cycle catalytique de la coupure oxydante d'un alcène par $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ (oxydation de Lemieux-Johnson)

- Première étape: OsO_4 réalise une syn-addition sur une face de l'alcène.
- Hydrolyse du composé cyclique formé pour donner un diol vicinal avec libération de $\text{OsO}_2(\text{OH})_2$.
- $\text{OsO}_2(\text{OH})_2$ est réoxydé en OsO_4 par l'ion IO_4^- apporté par NaIO_4 , avec libération d'une molécule d'eau et de NaIO_3 .
- Le diol vicinal se lie à NaIO_4 avec élimination d'une molécule d'eau.
- Clivage du composé cyclique formé, conduisant à deux composés carbonylés (Si l'alcène de départ est cyclique, on obtient un composé dicarbonylé) avec libération de NaIO_3 .

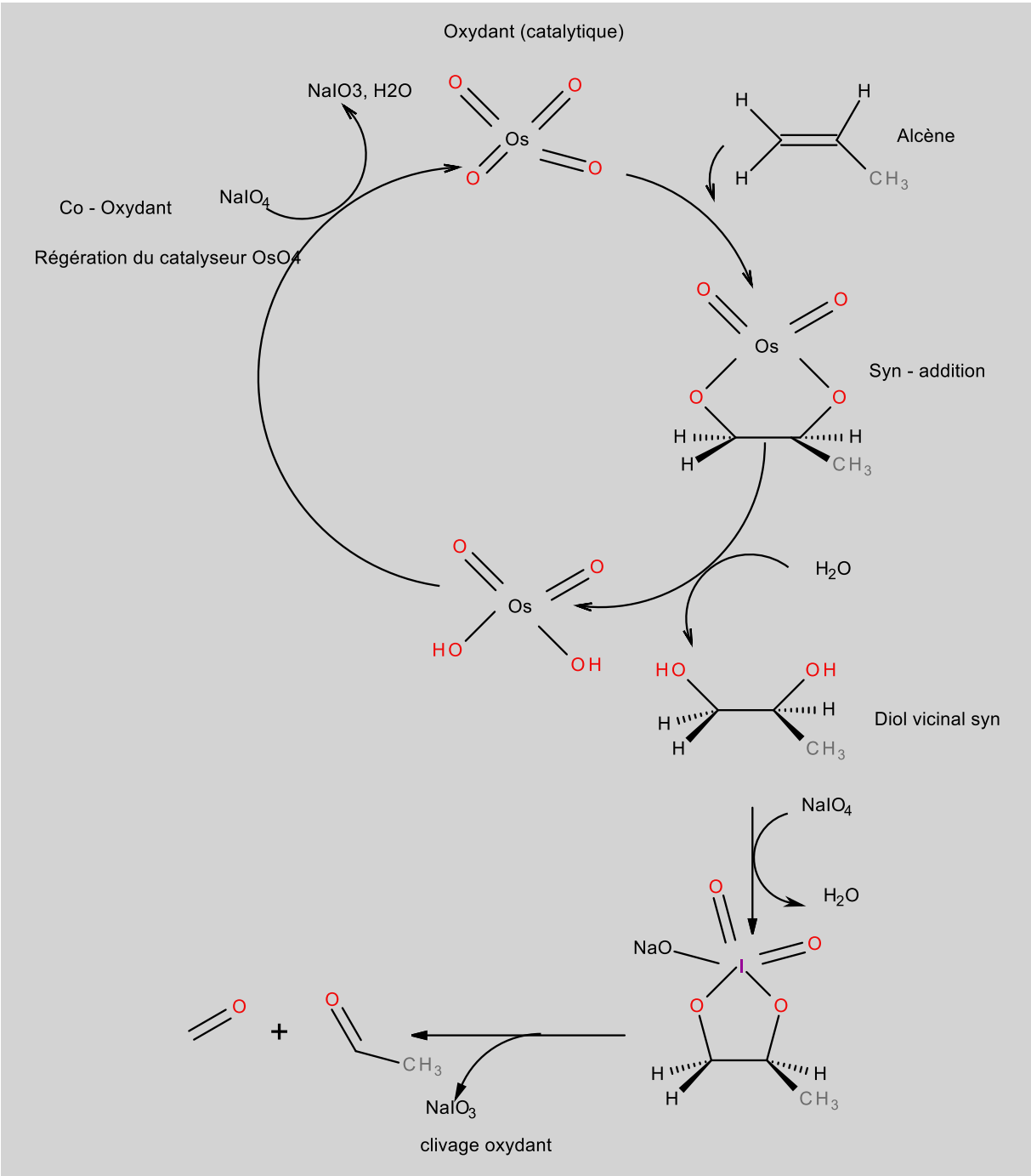
- **Exemple de cycle d'oxydation catalytique de Lemieux-Johnson**

Remarques :

-Rôle catalytique de OsO_4

-Double rôle de NaIO_4 (régénération du catalyseur OsO_4 et clivage du diol vicinal)

-La réaction peut s'arrêter au stade de composés carbonylés ou conduire à des acides carboxyliques en fonction des conditions expérimentales.



6-Je sais étudier une réaction de réduction en chimie organique

Fiche méthode 5 : Comment écrire le mécanisme de la réduction d'un composé carbonylé par NaBH₄?

Mécanisme de la réduction d'un composé carbonylé par NaBH₄

- Solvant: éthanol
- l'ion tétrahydroborate BH₄⁻ est un donneur d'ions hydruure. il s'additionne sur l'atome de carbone fonctionnel électrophile du composé carbonylé.
- le composé borate obtenu s'additionne à son tour sur le C fonctionnel électrophile d'un autre composé carbonylé. cela se répète 4 fois car l'ion BH₄⁻ libère 4 ions hydruure.
- l'hydrolyse du composé obtenu conduit à quatre équivalents d'alcool

• Bilan de la réaction de réduction d'un composé carbonylé.

